

**CERTIFICATE OF MAILING BY FIRST CLASS MAIL (37 CFR 1.8)**

Applicant(s): Uwe FALK et al.

Docket No.

2002DE422

Serial No.

10/518,315

Filing Date

December 16, 2004

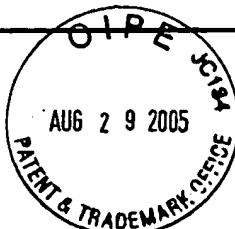
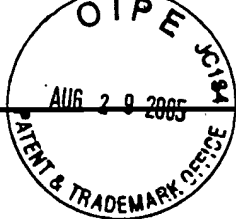
Examiner

To Be Assigned

Group Art Unit

1761

Invention: USE OF COLLOIDAL ANIONIC SILICA SOLS AS CLARIFYING AGENTS

I hereby certify that this DE 197 07 332 - 12 Pages*(Identify type of correspondence)*

is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: The

Commissioner of Patents and Trademarks, Washington, D.C. 20231-0001 on

August 25, 2005*(Date)*MARIA T. SANCHEZ*(Typed or Printed Name of Person Mailing Correspondence)*  
*(Signature of Person Mailing Correspondence)*

Note: Each paper must have its own certificate of mailing.

**BEST AVAILABLE COPY**



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑩ DE 197 07 332 C 1

⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
C 12 H 1/048

②1 Aktenzeichen: 197 07 332.8-41  
②2 Anmeldetag: 12. 2. 97  
④3 Offenlegungstag: —  
④5 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 29. 1. 98

DE 197 07 332 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦3 Patentinhaber:

Chemiewerk Bad Köstritz GmbH, 07586 Bad Köstritz,  
DE

⑦2 Erfinder:

Annemüller, Gerolf, Prof. Dr., 10319 Berlin, DE;  
Schnick, Thomas, 10407 Berlin, DE; Aßmann,  
Eckhard, 07549 Gera, DE; Hippe, Lutz, Dr., 07586 Bad  
Köstritz, DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 32 08 022 C1  
DE 33 04 437 A1  
DE 32 31 240 A1  
DE 24 08 896 A1  
DE-OS 21 33 906

⑤4 Universell einsetzbares Mittel zur Klärung von Bier und Verfahren dazu

⑤7 Die Erfindung betrifft ein neues und universell einsetzbares Mittel zur Klärung von Bier, bestehend aus zwei Komponenten, einem anionischen und einem kationischen Kieselöl, das im Gegensatz zu handelsüblichen Kieselölen unabhängig von der kolloidchemischen Zusammensetzung der zu klärenden Biere deutliche Verbesserungen der Filtrierbarkeit und der kolloidalen Stabilität erreicht, und das dabei sogar filtrationserschwerende Stoffgruppen aus dem Bier entfernt, die durch bisher bekannte Klärmittel nicht entfernt werden.

Erfindungsgemäß werden die beiden Komponenten dem Bier kurz nacheinander so zugesetzt, daß eine Vermischung und ein von der Zusammensetzung des Bieres unabhängiges und sicheres gegenseitiges Ausflocken der beiden Komponenten erreicht wird.

Das sich bildende Agglomerat bindet Trubstoffe und filtrationserschwerende Stoffe, so daß diese Verbindungen nach der Sedimentation gemeinsam mit dem Agglomerat abgetrennt werden können, wodurch nahezu blanke, kolloidal stabile und sehr gut filtrierbare Biere erhalten werden.

BEST AVAILABLE COPY

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein universell einsetzbares Mittel zur Klärung von Bier und ein Verfahren zur Behandlung von Bier.

In der Getränkeindustrie, vor allem bei der Herstellung von Wein- und Fruchtsäften, wurde Kieselsole erstmalig 1940 als Ersatzstoff für Tannin eingesetzt. Wegen des allgemeinen Bedarfes an Klärhilfen in der Getränkeindustrie wurde das Kieselsole zu diesem Zweck auch in der Brauindustrie eingeführt.

Nach RAIBLE et al. (RAIBLE, K.; MOHR, U.-H.; BANTLEON, H.; HEINRICH, TH.: Monatszeitschrift für Brauwissenschaft 36 (1983) 76—82, 113—119) kann der Einsatz von Kieselsole sowohl bei der Würzebehandlung als auch im Bier selbst (Zugabe in das Jungbier beim Schlauchen/während der Lagerung im Umdrückprozeß/in das Lagerbier vor der Filtration) erfolgen. Hierbei wird ein anionisches Kieselsole in einer Menge von ca. 10—50 g/hl der Würze bzw. dem Bier in der jeweiligen technologischen Stufe der Bierherstellung direkt zugegeben. Es kommt zu Wechselwirkungen mit den Inhaltsstoffen des jeweiligen Flüssigproduktes, in deren Folge Erleichterungen bei der Trubstoffabtrennung als auch eine Verbesserung der Filtratqualität in einzelnen Anwendungsfällen erreicht werden konnten.

Die Wirkungsweise der Kieselsole beruht dabei auf der Auslösung und Beeinflussung von Adsorptions-, Koagulations- und Agglomerationsvorgängen in dem vorliegenden kolloidalen System. Dabei kommt es zur Ausfällung der zugesetzten Kieselsäure, die ihre Abtrennung aus dem System ermöglicht, so daß das Reinheitsgebot eingehalten wird.

Angaben zu den jeweils ablaufenden detaillierten Reaktionsmechanismen sind nicht bekannt, wobei auf die Vielfalt der möglichen Ausgangsbedingungen (Rohstoffe, Technologien) und der sich daraus ableitenden komplizierten Wechselwirkungen und kolloidchemischen Prozesse, die zu völlig unterschiedlichen Klärverhalten in diesen Systemen führen können, hinzuweisen ist.

Ein wesentlicher Nachteil besteht darin, daß der Einsatz von anionischem Kieselsole als Klärhilfe gemäß dem vorhandenen Stand der Technik, wie in der DE-OS 21 33 906 beschrieben, in einer Vielzahl von Anwendungsfällen nicht zum Erfolg sondern sogar teilweise zur Verschlechterung des Klärverhaltens führte. Der Nachweis, daß Kieselsole gegenüber Kieselgelen, wie in vorbenannter PS behauptet wurde, vorteilhafter sind, konnte in der Praxis nicht erbracht werden.

Demgemäß sollten in der DE-OS 32 08 022 in Anlehnung an die Fruchtsaft- und Weinindustrie die Verfahren zur Behandlung von Bier mit Kieselsole gemäß DE-OS 21 33 906 und DE-OS 24 08 896 verbessert werden, indem der Brauprozess wirksamer gestaltet werden sollte. Aufgrund der Verschiedenartigkeit der chemischen Zusammensetzungen von Wein und Bier führten diese Verfahren jedoch ebenfalls nicht zu einer wirksamen Anwendung und zum universellen Einsatz. Dies ist nicht zuletzt der Tatsache geschuldet, daß die beschriebenen Verfahren der Zugabe in der Brauerei nicht realisierbar sind. Ein heißes Abfiltrieren des sich bildenden Niederschlages sowie ein 16 stündiges Stehenlassen der Würze sind weder aus technologischer, mikrobiologischer noch aus ökonomischer Hinsicht vertretbar.

Ebenso stellt die speziell auf das Klärverhalten von Bier bezogene Patentschrift DE-OS 32 31 240, die zur Verbesserung der Filtrationseigenschaften des späteren Bieres das Kieselsole der Würze, dem Jungbier oder dem vergorenen Bier zufügt und dann die gesamte Würze bzw. das gesamte Bier zur Entfernung des Niederschlages zentrifugiert, keine Lösungsmöglichkeit zur Beseitigung von Problemtrübungen dar, da bei Laboruntersuchungen festgestellt wurde, daß durch Separieren die aus dem Bier entfernten Trubstoffe aus dem Kieselsole Niederschlag wieder freigesetzt werden und damit wieder in das Produkt gelangen.

Auch das in der DE-OS 33 04 437 vorgeschlagene Verfahren zur Verbesserung der Wirksamkeit von Kieselsole durch Zusatz von wasserunlöslichen, feinstteiligen Adsorbentien ist nicht geeignet, die Klärung so zu gestalten, daß ein universeller Einsatz auch bei Problemtrübungen möglich ist, da die kolloidchemische Zusammensetzung der Biere in Abhängigkeit der eingesetzten Rohstoffqualitäten und der technologischen Verfahren starken Schwankungen unterliegt.

Deshalb konnte sich der Einsatz der Klärverfahren mit Kieselsole generell in der Brauindustrie nicht durchsetzen, obgleich ein Bedarf vorhanden ist.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Mittel zur Klärung von Bier zu entwickeln, das den unterschiedlichen Ausgangsbedingungen und Rohstoffqualitäten in den verschiedenen Brauereien Rechnung trägt und erfolgreich bei Klärproblemen praxiswirksam einsetzbar ist.

Weiterhin soll ein Verfahren hierzu entwickelt werden.

Diese Aufgabe wird durch ein universell einsetzbares Mittel zur Klärung von Bier bestehend aus Kieselsole gelöst, das erfindungsgemäß aus zwei Komponenten, einem anionischen und einem kationischen Kieselsole besteht, wobei das Verhältnis von anionischem zu kationischem Kieselsole 1 : 1 bis 6 : 1 beträgt und ein Kontaktieren dieser erst im zu klärenden Bier erfolgt.

Vorzugsweise weisen die Kieselsole mittlere Teilchengrößen von 3 nm bis 20 nm auf. Besonders günstig ist es, wenn die Kieselsole mittlere Teilchengrößen von 5 nm bis 10 nm aufweisen.

Das kationische Kieselsole ist vorzugsweise  $Al_2O_3$ -modifiziert.

Das erfindungsgemäße Verfahren besteht darin, daß man nacheinander anionisches und kationisches Kieselsole dem zu klärenden Bier zusetzt, die vorhandenen Trubbestandteile vorwiegend proteinischer Natur zunächst bindet und dann durch Ladungsbeflussung des kolloidalen Systems ausfällt und abtrennt. Dies erfolgt vorteilhafterweise, indem man das geklärte Bier entweder durch Vorscheibenlassen des Sedimentes aus dem Lagertank bzw. durch ein Abziehen über dem Sediment abtrennt und das Sediment der heißen Ausschlagwürze zusetzt.

Günstigerweise werden anionische und kationische Kieselsole, bezogen auf den Wirkstoffgehalt von 30%, jeweils in Mengen von 10 ml/hl bis 100 ml/hl dem zu klärenden Bier zugegeben, wobei die Äquivalenzverhältnisse der Dosagemengen von anionischem zu kationischem Kieselsole 1 : 1 bis 6 : 1 betragen.

Die Reaktionszeit von der Dosage des anionischen bis zur Dosage des kationischen Kieselsocks beträgt vorzugsweise 1 bis 30 Minuten.

Es ist überraschend, daß mit dem erfindungsgemäßen Klärmittel und dem Verfahren praktisch bei allen eingesetzten Bierqualitäten eine deutliche Verbesserung der Klärung, der Filtrierbarkeit und der kolloidalen Stabilität erreicht wurden. Während die aus der Literatur bekannten Verfahren der Kieselsockanwendung keine Wirkung auf eine Reduzierung von filtrationserschwerenden  $\beta$ -Glucanen aus den behandelten Bieren erreichten, wurden bei einem stark mit  $\beta$ -Glucanen belasteten Bier mit dem erfindungsgemäßen Klärmittel- und Verfahren überraschenderweise erstmals Abnahmen dieser Stoffgruppe erreicht. Somit ist dieses Verfahren auch in Bezug auf unterschiedliche Bierqualitäten universell einsetzbar.

In diesem Zusammenhang überraschte es weiterhin, daß Versuche, bei denen mit der ersten Dosage das kationische und entsprechend mit der zweiten Dosage das anionische Kieselsock zugesetzt wurde, also eine Umkehr der Reihenfolge zum erfindungsgemäßen Verfahren erfolgte, nicht erfolgreich verliefen. Die Klärungen blieben teilweise stecken und verschlechterten sich meistens im Vergleich zum Nullbier (Das Nullbier wurde im angelieferten Zustand belassen, dh, hier erfolgte kein Kieselsockzusatz). Bessere Ergebnisse lieferte dagegen eine Einstufendosage unter alleiniger Verwendung kationischen Kieselsocks, die aber in der Regel im Vergleich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren durch ein zu hohes sedimentiertes Trubvolumen (Bierverluste) wirtschaftlich nicht vertretbar war.

Diese Vergleiche zeigen, daß der erfolgreiche Einsatz von Kieselsocken zur Bierklärung bei den verschiedenen getesteten Biersorten und Qualitäten durchgängig nur bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens erreicht werden konnte. Dabei wurde festgestellt, daß für den Klärerfolg ebenfalls die Qualität der verwendeten Kieselsocke eine Rolle spielt. Von der Solstruktur her ist für den vorliegenden Zweck den kleinteiligen Socken der Vorzug zu geben.

Mit der Qualität der verwendeten Socke ist die Art und Weise, wie der Klärprozeß des Bieres abläuft, in gewissem Umfang beeinflussbar. So werden beispielsweise beim Einsatz größerteiliger Socke in der Regel langsamere Fällungen und ein kompakteres Trubvolumen erhalten, während beim Einsatz kleinteiliger Socke der Klärprozeß rascher abläuft und auch die Klärwirkung besser ist, jedoch bei einem Anteil kationischen Kieselsocks über 15 ml/hl (bezogen auf 30% Feststoff) ein größeres Sedimentvolumen erhalten wird. Maßgeblich für den Ablauf des Klärprozesses ist aber das Zusammenwirken aller diesbezüglichen Einflußgrößen, wobei die Ausgangsqualität des zu klärenden Flüssigproduktes, die ihrerseits abhängig ist von den Herstellungsbedingungen (Rohstoffe, Rezepturen, Technologie), wohl fast immer den entscheidenden Klärparameter darstellt. Es wird mit dem erfindungsgemäßen Verfahren aufgrund des kombinierten Einsatzes von anionischen und kationischen Kieselsocken, bei äquivalenten Mengenverhältnissen ein gegenseitiges schnelles und kompaktes Ausflocken erreicht, so daß praktisch immer eine sichere Fällung realisierbar ist. Wegen der vorhandenen Variationsmöglichkeiten im Hinblick auf die unterschiedlichen Kieselsockqualitäten kann auch auf Problemfälle der Klärung durch Laborschnelltests besser reagiert werden. Diese Möglichkeiten sind beim Einstufenverfahren gemäß dem vorhandenen Stand der Technik ebenfalls nicht gegeben, da nur mit einem anionischen Kieselsock gearbeitet wird, welches in solcher Qualität eingesetzt werden muß, daß zuerst einmal eine akzeptable Fällung überhaupt zu Stande kommt. Zur Erreichung einer guten Klärwirkung und insbesondere auch eines wirksamen Schönungs-effektes bei Getränken sind in Abhängigkeit von der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung des jeweiligen zu klärenden Flüssigproduktes neben den Kieselsockqualitäten auch ihre eingesetzten Dosagemengen, das Mengenverhältnis anionisches zu kationisches Sol sowie die Reaktionszeiten wichtige Parameter des Klär- bzw. Schönungsprozesses. Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich durch eine breite Variierbarkeit aus.

Das erfindungsgemäße Klärmittel wird dem Lagerbier beim Eintankverfahren mit externer Kühlung beim Abkühlen kurz vor dem Erreichen der Lagertemperatur so zugesetzt, daß in einer ersten Dosage anionisches Kieselsock und in einer zweiten Dosage zeitversetzt kationisches Kieselsock zugegeben wird.

Beim Eintankverfahren mit Mantelkühlung wird das erfindungsgemäße Klärmittel dem Bier nach dem Abkühlen und dem Ziehen der Hefe so zugesetzt, daß in einer ersten Dosage anionisches Kieselsock und in einer zweiten Dosage zeitversetzt kationisches Kieselsock in den zylindronischen Tank (ZKT) eingetragen und mittels  $\text{CO}_2$ -Begasung von unten vermischt wird.

Die Zugabe zum Lagerbier beim Zweitankverfahren erfolgt in der Art, daß das erfindungsgemäße Klärmittel dem Bier nach dem Erreichen der Lagertemperatur so zugesetzt wird, daß in einer ersten Dosage anionisches Kieselsock im Lagertank vorgelegt wird und in einer zweiten Dosage kationisches Kieselsock dem letzten Rest Bier (ca. 1 hl) vor dem Umdrücken in diesen Lagertank zugegeben wird.

Aus Gründen der Effizienz ist weiterhin erfindungsgemäß der entstandene Trub vor der Klärfiltration des Flüssigproduktes von diesem abzutrennen. Dieses ist ein entscheidender Punkt, um die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens voll nutzen zu können, da der vorliegende Trub hydrogelartigen Charakter aufweist und als solcher die Filtration erheblich beeinträchtigen kann. Wird dieses Kieselsock-Trubgemisch nicht entfernt, kommt es bei der nachfolgenden Kieselgurfiltration zu einer Reduzierung der Porosität der Kieselgurschwemmschicht und somit zu einer schärferen Filtration mit reduziertem Durchsatz. Daher ist auf jeden Fall eine getrennte Behandlung von Trub und dem vorgeklärten Flüssigprodukt anzuraten.

Das geklärte Bier wird entweder durch Vorschießenlassen des Sedimentes aus dem ZKT — oder durch ein Abziehen über dem Sediment abgetrennt und das Sediment der heißen Ausschlagwürze zugesetzt. Die Kieselsockagglomerate können so mit dem Heißtrub im Whirlpool abgetrennt werden.

#### Beispiel 1

In diesem Beispiel sind die Versuche zur Bierbehandlung der Beispiele 1 bis 5 zusammengefaßt. Für die einzelnen Beispiele werden gekühlten Lagerkellerbieren aus verschiedenen Brauereien in kühlbaren und druck-

dichten Sedimentationssäulen von 1500 mm Höhe und 50 mm Durchmesser mit einem in halber Höhe angeordnetem Probehahn ein handelsübliches Kieselöl, z. B. hergestellt nach DE-OS 24 08 896, sowie vergleichsweise das erfindungsgemäße Klärmittel beim Einfüllen in die Säulen zugesetzt, um eine gute Durchmischung zu erreichen. Die eingesetzten erfindungsgemäßen Kieselölmischungen (1 : 1; 3 : 1; 6 : 1) stellen immer das Verhältnis von anionischem zu kationischem Kieselöl dar, wobei sich die jeweiligen Mengenverhältnisse auf einen Feststoffgehalt von 30% beziehen. Nach 3 Tagen Verweilzeit werden die nachfolgend beschriebene Analysen durchgeführt. Als Vergleich dient ein unbehandeltes, unter gleichen Bedingungen in den Sedimentationssäulen gelagertes Bier der jeweils gleichen Charge.

#### Analysenmethoden zur Beurteilung der kolloidalen Stabilität und der Filtrierbarkeit

##### Alkohol-Kälte-Test (AKT) nach CHAPON (Kälteempfindlichkeit)

Bier wird in einer Küvette unter Alkoholzusatz (bis 6%) stark abgekühlt (bis  $-8^{\circ}\text{C}$ ). Die sich in einer festgelegten Zeit (40 min) bildende Trübung wird gemessen (EBC-Formazin-Einheiten)

##### Bestimmung der Tanninoide

Der Tannoidgehalt von Bier, Würze, Gerste-, Malz- und Hopfenauszug wird mittels Fällung durch Polyvinylpyrrolidon (PVP) bestimmt.

Die eiweißähnliche Verbindung PVP lagert über H-Brücken Tanninoide an und bildet mit diesen unlösliche Komplexe, was zu einer Trübung führt. Dosierte man der Probe kontinuierlich PVP-Lösung zu, so nimmt die Trübung so lange zu, bis alle Tannoidmoleküle an PVP angelagert sind. Ein weiteres Zudosieren von PVP führt wieder zu einem Rückgang der Trübung. Die bis zum Erreichen des Trübungsmaximums zudosierte Menge PVP ist dem Tannoidgehalt proportional. Das Tannometer mißt die entstandene Trübung in Abhängigkeit von der zudosierten Menge PVP und liefert als Ergebnis den Tannoidgehalt in mg/l PVP, der zusammen mit der Trübungskurve ausgedruckt werden kann.

##### Ammonium-Sulfat-Fällungsgrenze (ASFG)

Durch Zugabe von Ammoniumsulfat wird die Löslichkeit bestimmter proteinischer Fraktionen im Bier stark herabgesetzt. Es kommt ab einer bestimmten Dosage Ammoniumsulfates zu einer irreversiblen Trübung durch die Ausfällung der Proteine.

Der Wert, ab dem eine deutliche Zunahme der Trübung auftritt, wird als Ammoniumsulfat-Fällungsgrenze in ml/100 ml Bier bestimmt.

Hohe Fällungsgrenzen bedeuten einen geringen Anteil an Proteinen, die erfahrungsgemäß die kolloidale Stabilität und Filtrierbarkeit des Bieres negativ beeinflussen.

Als Meßergebnis wird die Ammoniumsulfat-Fällungsgrenze in ml Ammoniumsulfat/100 ml Probe angegeben.

##### Laboranschwemmfiltration

Wird die Filtrierbarkeit der mit Kieselölen behandelten Biere mit dem Membranfiltertest nach ESSER beurteilt, so wird in jedem Fall eine Verschlechterung der Filtrationseigenschaften der mit Kieselöl geklärten Biere detektiert. Die Ursache hierfür sind kleine Flocken des Kieselölagglomerates, die sich wie ein Film an Glasoberflächen anlagern. Diese filmartigen Agglomerate werden beim Probeziehen mit dem sinkenden Flüssigkeitsspiegel mitgerissen und lagern sich bei der Filtration auf der Membran ab.

Aus diesem Grunde muß zur Bestimmung des Einflusses der Kieselölkklärung auf die Filtrationseigenschaften der Biere eine Anschwemmschichtenfiltration durchgeführt werden, wobei der ESSER-Test dahingehend modifiziert wird, daß man anstelle einer Membran eine Stützschrift verwendet, auf die eine Kieselguranschwemmung aufgebracht wird.

Um möglichst praxisnahe Ergebnisse für die Auswertung zu erhalten, wird die Anschwemmung wie folgt gewählt:

1. 0,3 g Grobgur
2. 0,3 g Mittulgur
3. 0,4 g Feingur.

Als Stützschrift dient ein Rundfilter aus Papier (mittelweitporig). Damit wurde sowohl bei Wasser als auch bei Bier die beste Reproduzierbarkeit erhalten. Die maximale Standardabweichung beträgt hier 5 g Filtrat 1 min bezogen auf einen Durchfluß von 150 g Probe 1 Minute und eine Filterfläche von  $0,07\text{ m}^2$ .

Die maximal filtrierbare Biermenge  $M_{\max}$  wird wie folgt berechnet (bei  $t = \infty$ ):

$$M_{\max} = \frac{120 \times M_1}{240 \times \frac{M_1}{M_2} - 120} \quad [\text{g}]$$

Die Filtratmenge  $M_1$  wird nach 120 Sekunden gemessen. Die Messung der Filtratmenge  $M_2$  erfolgt nach 240 Sekunden.

Weiterhin werden zur Beurteilung der Filtrierbarkeiten der Biere die filtrierte Menge pro Zeiteinheit bestimmt und grafisch dargestellt.

#### Bestimmung des Gesamtlöslichen Stickstoffs

Nach Brautechnische Analysenmethoden, Methodensammlung der Mitteleuropäischen Brautechnischen Analysenkommission (MEBAK), Band I und II, Weihenstephan 1992.

#### Bestimmung der $\alpha$ -Glucane

Nach Annemüller, G.: Monatsschrift für Brauwissenschaft 44, Nr. 2, 64 – 72, 1991.

#### Bestimmung der $\beta$ -Glucane

Nach Hochmolekulares Beta-Glucan (Fluorometrische Methode), EBC Analytika, D 5615, Nachtrag 1989. In Tabelle 1 sind die nach der Filtration ermittelten Standardabweichungen für die Parameter der kolloidalen Stabilität dargestellt. Diese Werte werden bei der Einschätzung der Wirkung der Klärmittel verwendet.

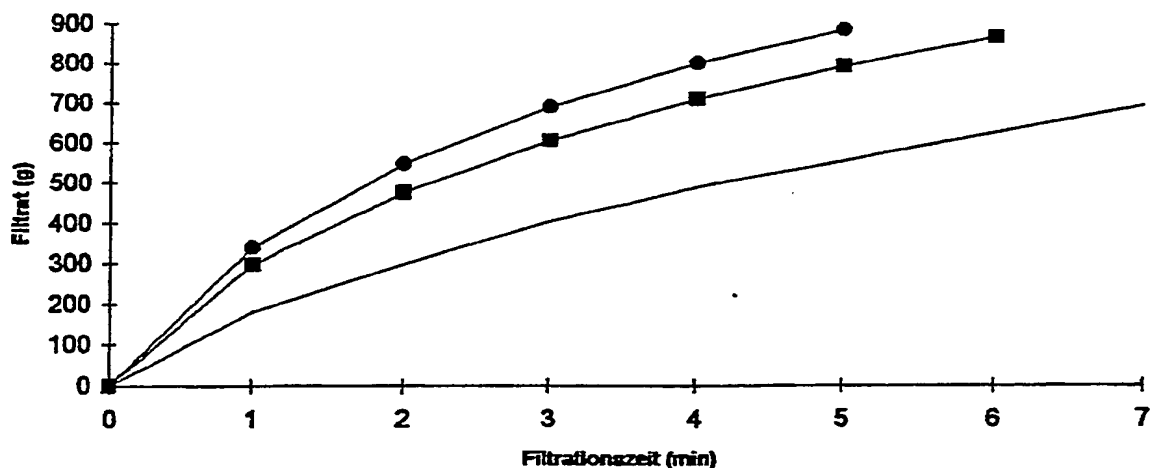
TABELLE 1: Reproduzierbarkeit der Laboranschwemmfiltration hinsichtlich der Analysenmethoden zur Bestimmung der kolloidalen Stabilität

Analyse	Standardabweichung (6 Filtrationen)
AKT (EBC)	3,5
Tannine (mg/l)	0,3
Trübung (EBC)	0,05
ASFG (ml/100 ml)	0,4

Bier A: Deutsches Pilsener aus klassischer Gärung (endvergoren, unfiltriert, nach 2 Wochen Lagerung bei 0°C)  
Gesamtdosage 40 ml/hl bezogen auf 30% Feststoffgehalt

DIAGRAMM 1: Filtrationsverläufe zu Beispiel 1 (Bier A)

Ergebnisse nach 3 Tagen Kontaktzeit bei 0°C und 0,8 bar Überdruck



Wie aus den Filtrationsverläufen in DIAGRAMM 1 ersichtlich, werden durch die Klärmittel generell bessere Filtrierbarkeiten gegenüber dem unbehandelten Bier erreicht. Dabei wird durch das erfindungsgemäße Klärmittel im Mischungsverhältnis 1 : 1 eine deutlich bessere Filtrierbarkeit als beim handelsüblichen erreicht. Dies wird durch die berechneten maximalen filtrierbaren Biermengen bei  $t = \infty$  (TABELLE 2) bestätigt.

Kälte-trübungsbildner werden von dem handelsüblichen Kieselöl und dem erfindungsgemäßen Klärmittel gleichermaßen um fast 40% reduziert, wobei in diesem Fall ein Verhältnis der beiden Komponenten von 1 : 1

optimal ist.

Die Fraktion der Tannine wird dagegen nur schwach reduziert.

TABELLE 2: Analysenergebnisse Beispiel 1 (Bier A)

		ohne Kieselöl	handelsübl. Kieselöl	erfindungsgem. Klärmittel 1:1
Filtrierbarkeit ( $M_{90}$ in g)		1331,40	1382,83	1468,73
Trübung 25°C (EBC)	Unfiltrat	7,8	4,2	2,4
	Filtrat	1,8	1,2	0,9
Alkohol-Kälte-Test (EBC)	Unfiltrat	89,1	55	54,6
	Filtrat	81,1	51,3	52,8
Tannine (mg/l)	Unfiltrat	28	26	26
	Filtrat	27,5	25	25,8
Ammoniumsulfat-Fällungsgrenze (ml/100 ml)	Unfiltrat	7,3	8	9,4
	Filtrat	8,9	8,8	10,3
Sedimenthöhe (cm)		0,5	1	2

Hinsichtlich der Trübung werden durchgängig durch das erfindungsgemäße Klärmittel die besten Ergebnisse erreicht. Bereits die unfiltrierten Biere sind nach der Klärung als blank zu bezeichnen.

Am deutlichsten wird der Vorteil des erfindungsgemäßen Klärmittels, wenn man die Ergebnisse des Ammoniumsulfat-Fällungs-Testes vergleicht. Hier werden in jedem Fall bis zu 20% bessere Werte als durch das handelsübliche Kieselöl erreicht.

Das etwas höhere Sedimentvolumen fällt im Hinblick auf die ausgezeichneten Klärergebnisse prozentual gesehen nicht ins Gewicht.

#### Beispiel 2

Bier B: Deutsches Pilsener (endvergoren, unfiltriert, 1 Tag vor der Filtration aus dem Konus des ZKT gezogen)  
Gesamtdosage 20 ml/hl bezogen auf 30% Feststoffgehalt

TABELLE 3: Analysenergebnisse Beispiel 2

Ergebnisse des Vergleichsversuches nach 3 Tagen Kontaktzeit bei 0°C und 0,8 bar Überdruck

		ohne Kieselöl	handelsübliches Kieselöl	erfindungsgem. Klärmittel 3:1	erfindungsgem. Klärmittel 6:1
<b>Filterierbarkeit (<math>M_{90}</math> in g)</b>		1121,00	1445,20	2337,45	1764,46
<b>Trübung 25°C (EBC)</b>	Unfiltrat	5,8	3,1	3,4	3,4
	Filtrat	2,1	1,7	1,2	1,9
<b>Alkohol-Kälte-Test (EBC)</b>	Unfiltrat	128	99,8	98,4	94,6
	Filtrat	115	88,8	96,2	86,5
<b>Tannine (mg/l)</b>	Unfiltrat	29	27,5	28,5	28
	Filtrat	26,8	26	26,6	24,6
<b>Ammoniumsulfat-Fällungsgrenze (ml/100 ml)</b>	Unfiltrat	6,8	8,3	8,9	9,4
	Filtrat	8,8	8,9	9,9	10,1
<b>Sedimenthöhe (cm)</b>		0,5	1	1	1

Die für Beispiel 2 ermittelten Analysenergebnisse bestätigen die zu Beispiel 1 getroffenen Aussagen. Auch hier werden durch zwei Anwendungen des erfindungsgemäßen Klärmittels und des entsprechenden Verfahrens dazu die besten Filterierbarkeiten erzielt (TABELLE 3 und DIAGRAMM 2).

Der Anteil der kationischen Komponente darf in diesem Fall allerdings 30% der Gesamtdosage nicht überschreiten.

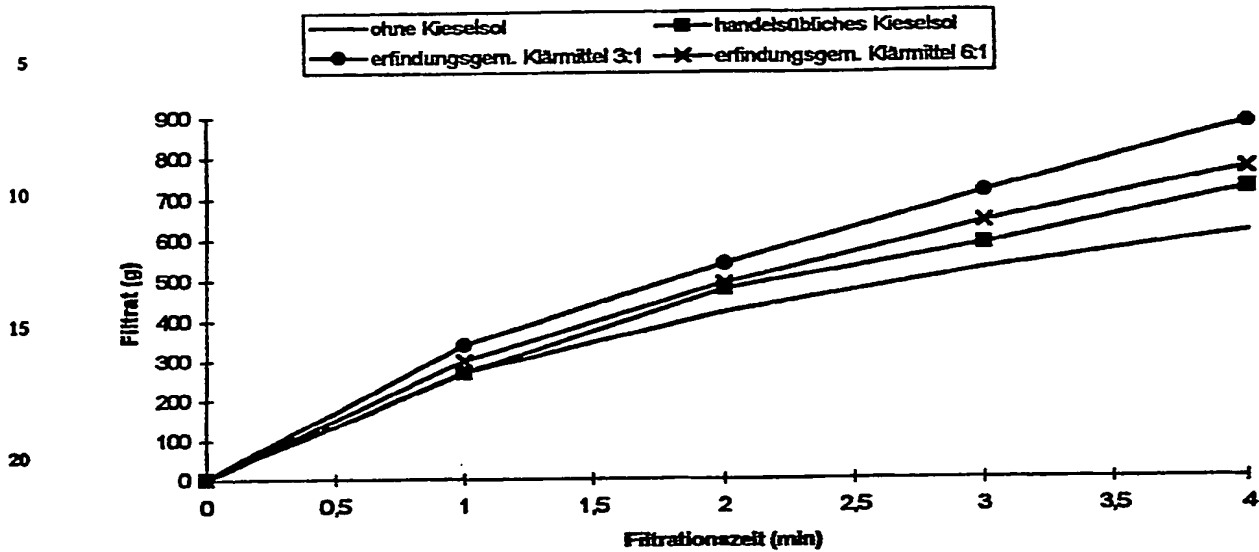
Die Kaltwertabnahmen sind dagegen nicht so deutlich wie im Beispiel 1. Allerdings wurde hier bewußt eine Probe gewählt, die aus dem sogenannten "Sumpf", also aus dem Konus des ZKT gezogen wurde, und die sehr stark mit Trübungsbildnern und filtrationsschwerenden Verbindungen angereichert ist.

Umso mehr überraschen die mit dem erfindungsgemäßen Klärmittel erzielten Filterierbarkeitsverbesserungen um über 100% bei Variante 3 : 1, die geringen Trübungen, die Reduzierung der Tannine sowie die höheren Ammoniumsulfat-Fällungsgrenzen gegenüber dem unbehandelten Bier und gegenüber der mit dem handelsüblichen Kieselöl behandelten Probe.

Eine leichte Zunahme im Sedimentvolumen gegenüber dem handelsüblichen Sol ist nur bei einem Anteil der kationischen Komponente von über 30% zu verzeichnen.



DIAGRAMM 2: Filtrationsverläufe zu Beispiel 2 (Bier B)



## Beispiel 3

Bier C: Deutsches Pilsener stark belastet mit  $\beta$ -Glucan 270 mg/l (endvergoren, unfiltriert, Probe am Filtereinlauf gezogen)

Gesamtdosage 50 ml/hl bezogen auf 30% Feststoffgehalt.

TABELLE 4: Analysenergebnisse Beispiel 3 (Bier C)

Ergebnisse des Vergleichsversuches nach 3 Tagen Kontaktzeit bei 0°C und 0,8 bar Überdruck

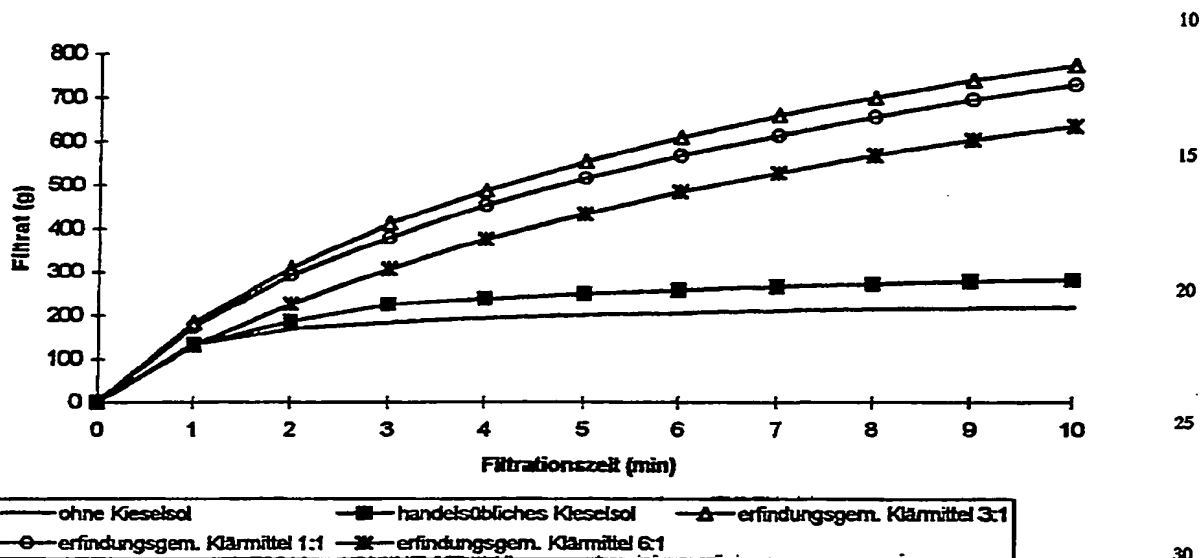
		ohne Kieselsool	handelsübliches Kieselsool	erfindungsgem. Klärmittel 3:1	erfindungsgem. Klärmittel 1:1	erfindungsgem. Klärmittel 6:1
<b>Filtrierbarkeit (<math>M_{0.2}</math> in g)</b>		227	319	1153	1035	1075
<b>Trübung 25°C (EBC)</b>	Unfiltrat	11,4	9,3	2,8	3,6	2,1
	Filtrat	1,8	0,9	1,2	1,2	0,8
<b>Alkohol-Kälte-Test (EBC)</b>	Unfiltrat	92	68	62	71	78
	Filtrat	69	51,5	49	51	57
<b>Tannine (mg/l)</b>	Unfiltrat	40	36	27,5	26	28
	Filtrat	34	25,5	26	26	25
<b>Ammoniumsulfat-Fällungsgrenze (ml/100 ml)</b>	Unfiltrat	8,1	7,8	9,4	9,4	9,5
	Filtrat	8,6	8,9	9,8	10,1	10,1
<b>Sedimenthöhe (cm)</b>		1	2,5	1	2	1

Die in diesem Beispiel durch das erfindungsgemäße Klärmittel gegenüber dem unbehandelten Bier und dem mit dem handelsüblichen Kieselsool erreichten Filtrierbarkeitsverbesserungen sind mit mehr als 400% beachtlich

(TABELLE 4 und DIAGRAMM 3). Dagegen zeigen die Analysenwerte des Alkohol-Kälte-Testes und der Tannine keine so großen Unterschiede.

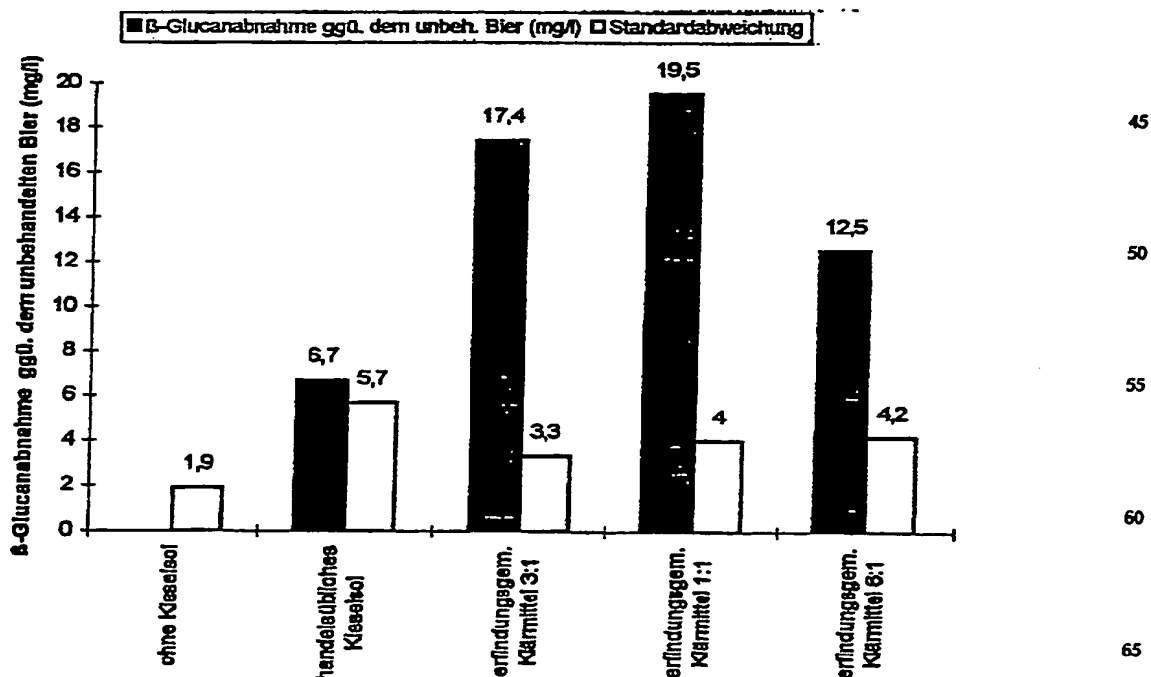
Da es sich bei Bier C um ein stark mit  $\beta$ -Glucanen belastetes Bier handelt, und diese Stoffgruppe bekanntermaßen die Filtrationseigenschaften eines Bieres negativ beeinflussen kann, wird eine Bestimmung dieser Fraktion zur Klärung des aufgetretenen Phänomens durchgeführt. Von den handelsüblichen Kieselölen ist aus der Literatur bekannt, daß sie auf die oben genannte Stoffgruppe keinen Einfluß haben.

DIAGRAMM 3: Filtrationsverläufe Beispiel 3 (BIER C)



So ist es doch überraschend, daß wie in DIAGRAMM 4 zu sehen, durch das erfindungsgemäße Klärmittel  $\beta$ -Glucanverbindungen aus dem Bier entfernt werden, womit auch die überdurchschnittlich guten Filtrierbarkeiten in diesem Beispiel erklärt werden können. Dieser Fakt unterstreicht eindrucksvoll den Vorteil des erfindungsgemäßen Klärmittels und des entsprechenden Verfahrens dazu gegenüber dem handelsüblichen Kieselöl.

DIAGRAMM 4: Einfluß der getesteten Klärmittel auf die  $\beta$ -Glucane



Die Beispiele 1—3 zeigen, daß durch das erfindungsgemäße Klärmittel- und Verfahren im geeigneten Mischungsverhältnis deutlich bessere Ergebnisse als mit dem herkömmlichen handelsüblichen Kieselsohl erreicht werden. Das optimale Verhältnis der beiden Komponenten des erfindungsgemäßen Klärmittels zueinander ist im Bereich 6 : 1 bis maximal 1 : 1 durch Vorversuche zu ermitteln.

In der DE-OS 32 31 240 wird empfohlen, den durch die Kieselsohlbehandlung verursachten Bierschwand dadurch zurückzugewinnen, daß das um das Kieselsohl-Trubstoffagglomerat vermehrte Sediment dadurch minimiert wird, daß durch Separation das gebildete Kieselsohlagglomerat wieder abgetrennt und die Klarphase dem Produkt wieder zugesetzt wird.

Ziel des folgenden Versuches ist es, festzustellen, ob es möglich ist, den Bierschwand dadurch zu minimieren.

#### Beispiel 4 (Problemfall)

#### Versuche zur Abtrennung des Kieselsohlniederschlages

Dazu wird ein Bier (Bier D: Deutsches Pilsener; endvergoren, zwei Wochen Lagerung bei 0°C; unfiltriert) in 1 l-Bügelverschlußflaschen gefüllt und den Proben in einer Dosage von 40 ml/hl handelsübliches Kieselsohl bzw. das erfindungsgemäße Klärmittel (3 : 1) zugegeben. Um eine gute Durchmischung zu erreichen werden die Flaschen kurz geschüttelt. Zur Sedimentation werden sie im Anschluß 3 Tage bei 0°C gelagert.

Außer dem Sediment werden bei dem Versuche drei Schichten des Bieres aus dem oberen (Schicht 1), dem mittleren (Schicht 2) und dem unteren Drittel (Schicht 3) der Flasche untersucht. Das Sediment wird zentrifugiert und der Überstand analysiert. Die Ergebnisse sind in TABELLE 5 und 6 dargestellt.

TABELLE 5: Ergebnisse der Schichtenuntersuchungen (Bier D) mit handelsüblichen Kieselsohl

Schicht	Kaltwert [EBC]	Tannoiide [mg/l]	ASFG [ml/100ml]	$\beta$ -Gluc. [mg/l]	$\alpha$ -Gluc. D452	$\alpha$ -Gluc D565
1	54	31	9,2	202	85	12
2	63	32	9,3	206	76	13
3	57	32	9,1	205	64	9
Überstand des Sedimentes	137	89	8,5	180	81	13

TABELLE 6: Ergebnisse der Schichtenuntersuchungen (Bier D) mit dem erfindungsgemäßen Klärmittel

Schicht	Kaltwert [EBC]	Tannoiide [mg/l]	ASFG [ml/100ml]	$\beta$ -Gluc. [mg/l]	$\alpha$ -Gluc. D452	$\alpha$ -Gluc D565
1	52	29	10,5	182	64	8
2	57,5	30	10,3	184	61	8
3	58	31	10,4	188	74	7
Überstand des Sedimentes	143	90	7,9	128	105	8

Die deutlich höheren Kaltwerte und Tannoidgehalte des Sedimentüberstandes im Vergleich zu den Schichten zeigt sowohl beim handelsüblichen Kieselsohl, als auch beim erfindungsgemäßen Klärmittel die Wirksamkeit der Kieselsohlklärung.  $\beta$ -Glucane treten dagegen im Überstand nach dem Zentrifugieren prozentual geringer auf als in den anderen Schichten, da sie wahrscheinlich durch das Zentrifugieren mit abgetrennt werden. Dabei ist der Gehalt an  $\beta$ -Glucanen in der mit dem erfindungsgemäßen Klärmittel behandelten Probe deutlich geringer, was eine Erklärung für die auffallend guten Filtrierbarkeiten der mit dem erfindungsgemäßen Klärmittel behandelten Biere ist. Interessant sind auch die etwas höheren Gehalte an  $\alpha$ -Glucan im Sediment. Sie sind ein weiterer Hinweis auf den komplexen Charakter der Trübungen im Bier.

Die vergleichsweise zum handelsüblichen Sol höheren ASFG-Werte in den Schichten sowie der niedrigere Wert im Überstand zeigen ebenfalls deutlich die verbesserte Anreicherung der Trübungsstoffe im Sediment durch den Einsatz des erfindungsgemäßen Klärmittels.

Da sich, wie im Beispiel gezeigt, die Trübungsbildner jedoch vom Sediment abzentrifugieren lassen, ist das nach DE-OS 32 08 022 empfohlene Abtrennen des Bierschwandes durch Separieren und das Zusetzen des Überstandes zum bereits behandelten Bier ein technologisch nicht sinnvoller Schritt, da die aus dem Bier entfernten Trübungsbildner und filtrationerschwerehenden Stoffe diesem oder der nächsten Biercharge wieder zugesetzt werden.

Eine praktikable Lösung zur Verwertung des Sedimentes wird darin gesehen, das geklärte Bier entweder durch ein Vorscheißenlassen des Sedimentes aus dem Lagertank — bzw. durch ein Abziehen über dem Sediment abzutrennen und das Sediment der heißen Ausschlagwürze zuzusetzen. Die Kieselolagglomerate können so mit dem Heißtrub abgetrennt werden. Gleichzeitig ist dadurch eine Klärung der Würze denkbar. Trotzdem bleibt die Verringerung des Sedimentvolumens durch geringere Dosagen bei gleichbleibendem Kläreffekt notwendig.

Als Probe dienten 150 l Pfannevollwürze einer Berliner Großbrauerei. Diese Würze wurde geteilt und jeweils 90 min gekocht. Die Hopfengabe erfolgte 10 min nach Kochbeginn. Nach dem Kochen wurde der einen Teilwürze Sediment aus der Klärung von 50 l Lagerbier (Dosage 40 ml/hl) zugesetzt. Nach dem Whirlpool wurden die Trubvolumina gemessen. Sowohl die Anstellwürzen, als auch die daraus hergestellten Biere wurden analysiert.

TABELLE 7: Analysenwerte Anstellwürze

	ohne Zugabe des Sedimentes	mit Zugabe des Sedimentes
Alkohol-Kälte-Test (EBC)	14	13,2
Tannioide (mg/l)	49	46
Ammoniumsulfat-Fällungsgrenze (ml/100 ml)	9,3	12,1
Trubvolumen (%)	8	13

TABELLE 8: Analysenwerte unfiltrierte Biere

	ohne Zugabe des Sedimentes	mit Zugabe des Sedimentes
Alkohol-Kälte-Test (EBC)	104	96
Tannioide (mg/l)	26,1	25
Ammoniumsulfat-Fällungsgrenze (ml/100 ml)	8,3	8,3
Filtrierbarkeit ( $M_{\max}$ in g)	1121	1182

DIAGRAMM 5: Filtrationsverläufe Beispiel 4

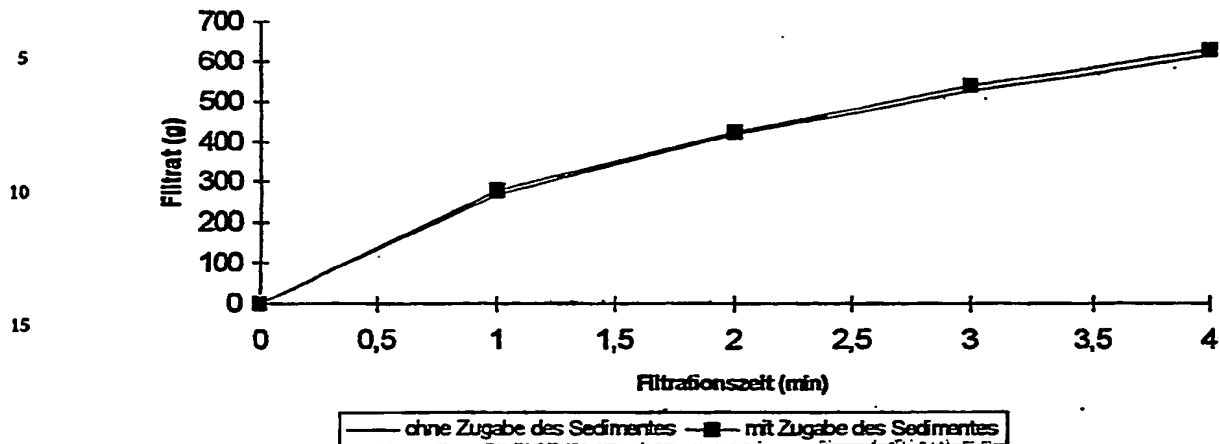


TABELLE 9: Analysenwerte filtrierte Biere

	ohne Zugabe des Sedimentes	mit Zugabe des Sedimentes
Alkohol-Kälte-Test (EBC)	89	79
Tannine (mg/l)	25,5	25,1
Ammoniumsulfat-Fällungsgrenze (ml/100 ml)	8,6	8,9

Die vorliegenden Ergebnisse dokumentieren, daß die Zugabe des an Kieselol-Trubstoffagglomeraten reichen Sedimentes zur heißen Ausschlagwürze außer einem leicht erhöhten Trubvolumen keine Nachteile aufweist. Bei allen untersuchten Parametern werden sogar leichte Verbesserungen sichtbar. Die Verwertung des Sedimentes durch Zugabe zur heißen Ausschlagwürze und die Abtrennung des Kieselolniederschlages mit dem Heißtrub ist damit eine praktikable Lösung, die sogar leichte Verbesserungen hinsichtlich der kolloidalen Stabilität des betreffenden Bieres erbringt.

#### Patentansprüche

1. Universell einsetzbares Mittel zur Klärung von Bier, bestehend aus Kieselol, dadurch gekennzeichnet, daß es aus zwei Komponenten, einem anionischen und einem kationischen Kieselol besteht, wobei das Verhältnis von anionischem zu kationischem Kieselol 1 : 1 bis 6 : 1 beträgt und ein Kontaktieren dieser erst im zu klärenden Bier erfolgt.
2. Universell einsetzbares Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kieselole mittlere Teilchengrößen von 3 nm bis 20 nm aufweisen.
3. Universell einsetzbares Mittel nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Kieselole mittlere Teilchengrößen von 5 nm bis 10 nm aufweisen.
4. Universell einsetzbares Mittel nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das kationische Kieselol  $Al_2O_3$ -modifiziert ist.
5. Verfahren zur Klärung von Bier mit Kieselol, dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst anionisches und dann im Abstand von mindestens einer Minute kationisches Kieselol dem zu klärenden Bier zusetzt und die ausgefällten Trubbestandteile abtrennt, wobei die Äquivalenzverhältnisse der Dosagemengen von anionischem zu kationischem Kieselol 1 : 1 bis 6 : 1 betragen.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die anionischen und kationischen Kieselole, bezogen auf den Wirkstoffgehalt von 30%, jeweils in Mengen von 10 ml/hl bis 100 ml/hl dem zu klärenden Bier zugegeben werden.
7. Verfahren nach Anspruch 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionszeiten von der Dosage des anionischen bis zur Dosage des kationischen Kieselols 1 Minute bis 30 Minuten betragen.
8. Verfahren nach Anspruch 5 dadurch gekennzeichnet, daß das geklärte Bier entweder durch ein Vorschiebenlassen des Sedimentes aus dem Lagertank oder durch ein Abziehen über dem Sediment abgetrennt und das Sediment der heißen Ausschlagwürze zugesetzt wird.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**